

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-264083

(43)Date of publication of application : 28.09.1999

(51)Int.Cl.

C23C 28/00

(21)Application number : 10-067080

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 17.03.1998

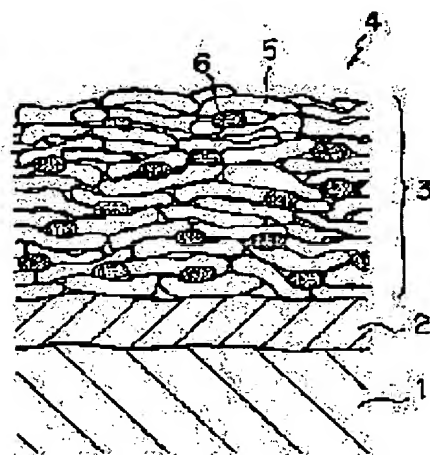
(72)Inventor : YASUDA KAZUHIRO
ITSUDO YASUHIRO

(54) HEAT RESISTANT MEMBER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress peeling of a ceramic layer over a long period of time in a high temp. atmosphere to contrive a long life in a heat resistant member having a ceramic coating layer.

SOLUTION: The heat resistant member 4 is provided with a metallic base material 1 consisting of an alloy consisting essentially of at least one kind selected among Ni, Co and Fe, a M-Cr-Al-Y alloy layer 2 (M is Ni, Co or Fe) coated on the metallic base material and moreover, a ceramic layer 3 provided thereon. In such a case, the ceramic layer 3 is provided with a matrix material 5 mainly constituting the ceramic layer and flocculated particles 6 of multiple oxide particles dispersed in the matrix material 5. The flocculated particles 6 consist of the multiple oxide containing, for example, alkaline earth element and at least one kind metallic element selected among W, Ti, Ta, Mo and Nb and also are obtained by flocculating and precipitating plate like particles or acicular particles of the multiple oxide.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3410955

[Date of registration]

20.03.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-264083

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月28日

(51) Int.Cl.⁵

C 2 3 C 28/00

識別記号

F I

C 2 3 C 28/00

B

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-67080
(22) 出願日 平成10年(1998) 3月17日

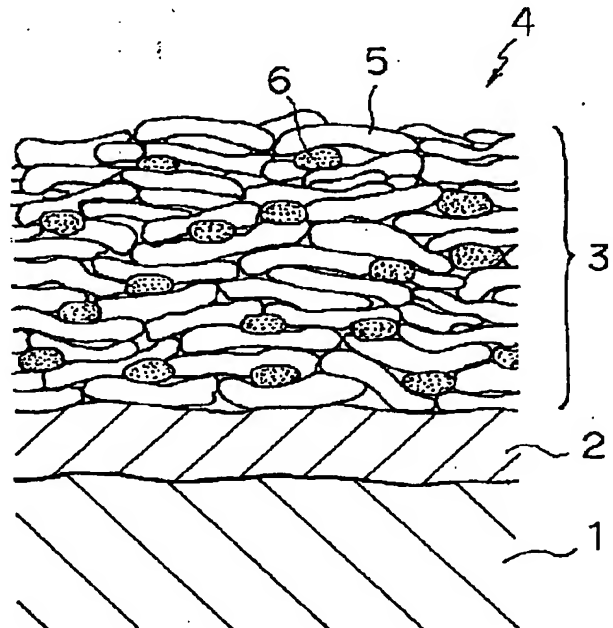
(71) 出願人 000003078
株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(72) 発明者 安田 一浩
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内
(72) 発明者 五戸 康広
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内
(74) 代理人 弁理士 須山 佐一

(54) 【発明の名称】 耐熱部材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 セラミックス被覆層を有する耐熱部材において、高温雰囲気下で長時間にわたってセラミックス層の剥離を抑制し、長寿命化を達成する。

【解決手段】 Ni、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種の元素を主成分とする合金からなる金属基材1と、この金属基材1上に被覆形成されたM-Cr-Al-Y合金層(M: Ni, Co, Fe) 2と、さらにその上に設けられたセラミックス層3とを具備する耐熱部材4である。セラミックス層3は、それを主として構成するマトリックス材料5と、このマトリックス材料5内に分散配置された複合酸化物粒子の凝集粒子6とを有する。凝集粒子6は例えばアルカリ土類元素とW、Ti、Ta、MoおよびNbから選ばれる少なくとも1種の金属元素とを含む複合酸化物からなると共に、この複合酸化物の平板粒子や針状粒子を凝集、析出させた粒子である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ni、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種の元素を主成分とする合金からなる金属基材と、前記金属基材上に被覆形成されたM-Cr-Al-Y合金層（ただし、MはNi、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種の元素を示す）と、前記M-Cr-Al-Y合金層上に設けられたセラミックス層とを具備する耐熱部材において、

前記セラミックス層は、それを主として構成するマトリックス材料と、前記マトリックス材料内に分散配置され、アルカリ土類元素を含む複合酸化物粒子の凝集粒子とを有することを特徴とする耐熱部材。

【請求項2】 請求項1記載の耐熱部材において、前記凝集粒子は、アルカリ土類元素とW、Ti、Ta、MoおよびNbから選ばれる少なくとも1種の金属元素とを含む複合酸化物からなると共に、前記複合酸化物の平板粒子および針状粒子の少なくとも一方を凝集させた粒子であることを特徴とする耐熱部材。

【請求項3】 Ni、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種の元素を主成分とする合金からなる金属基材と、前記金属基材上に被覆形成されたM-Cr-Al-Y合金層（ただし、MはNi、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種の元素を示す）と、前記M-Cr-Al-Y合金層上に被覆形成されたセラミックス層とを具備する耐熱部材を製造するにあたり、前記セラミックス層を主として構成するマトリックス材料と、アルカリ土類元素と、W、Ti、Ta、MoおよびNbから選ばれる少なくとも1種の金属元素とを含有する原料粉末を用いて、前記M-Cr-Al-Y合金層上に前記セラミックス層を被覆形成する工程と、前記セラミックス層に500～1400℃の範囲の温度で熱処理を施して、前記アルカリ土類元素と前記金属元素とを含む複合酸化物粒子を凝集させた凝集粒子を、前記セラミックス層中に分散、析出させる工程とを有することを特徴とする耐熱部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セラミックス被覆層を有する耐熱部材とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】発電用やエンジン用のガスタービンに代表される高温機器の高効率化を目指した機器使用温度の高温化に伴って、機器構成部品に使用される材料には一層高レベルの特性、例えば高温強度、高温耐食・耐酸化性などが要求されている。このため、高強度のNi基やCo基の超合金の表面に、M-Cr-Al-Y（M=Ni、Coなど）合金からなる耐食・耐酸化金属コーティングを施す技術が開発され、ガスタービンの動・静翼などにおいては必須の技術として既に広く適用されている。

【0003】また、さらなる高温化の流れの中で、耐食・耐酸化金属コーティングのみでは既に材料特性として不十分な状況にあり、このため金属コーティング層の表面に熱伝導率の低いセラミックスコーティングを施し、内部を冷却する遮熱コーティング技術も実用化されつつある。セラミックス層の構成材料としては、高温強度、熱伝導率、熱膨張率などの特性から、Y₂O₃安定化ZrO₂が最も広く適用されている。

【0004】しかし、金属部材の表面に遮熱コーティングを施した部材を高温雰囲気下で使用すると、金属部材と遮熱コーティング層（セラミックス層）との熱膨張係数の違いから熱応力が発生し、セラミックス層が剥離しやすいという問題がある。特に、金属部材とセラミックス層との界面近傍で亀裂の進展が起り、セラミックス層に剥離が生じる。セラミックス層の剥離が起ると、高温雰囲気下で連続して長時間使用することができいため、遮熱コーティング部材の長寿命化の観点から剥離に強いセラミックス被覆層が望まれている。

【0005】一方、一般的なセラミックス部材中の亀裂進展を抑制する手段としては、セラミックス材料中に粒子、ウイスカー、繊維などを分散させることで内部組織を複合化し、破壊強度や破壊靱性を増大させる手法が知られている。例えば、亀裂の進展抑制の目安である破壊靱性値を高めた例として、SiCやSi₃N₄などの非酸化物系セラミックス材料中にSiC繊維や炭素繊維などを分散させた圧粉体を焼結させた部材（焼結体）や、Si₃N₄マトリックス中に針状組織を有するβ-Si₃N₄を焼成過程で析出させた部材などが報告されている。

【0006】また、マトリックスとしてCe安定化ジルコニアを用いた部材においても、焼成過程でL₁₂-β-Al₂O₃からなる平板粒子を析出させることによって、破壊靱性の向上効果（亀裂進展抑制効果）が得られたことが報告されている（藤井、平野他、日本セラミックス協会年会講演予稿集、2C-02、1993年など）。

【0007】発電プラントや航空機ガスタービンの翼材、燃焼器などの遮熱コーティングに使用されるセラミックス層についても、剥離寿命を向上させるために同層の内部組織を複合化することが検討されてきた。その一つとして、上述した焼結体と同様に、遮熱コーティング層の剥離寿命を向上させる目的で、同層内部に粒子（球状、塊状、平板、繊維状粒子など）を分散させる試みがなされてきた（例えば、Surf. and Coat. Tech., C.C.Bernhardt and J.H.YI, 37(1989) p89-110）。

【0008】しかしながら、遮熱コーティングは主として溶射法という焼成プロセスとは異なる独特の方法、すなわち熔融粒子を高速で基板に衝突・凝固させることで被覆層を形成する方法を用いて作製されているため、上記したような強化繊維や強化粒子などを予め混合しておく方法では溶射過程で強化物質も溶融してしまい、分散

強化したセラミックス層を得ることはできない。

【0009】すなわち、溶射法では溶融粒子の衝突・凝固による扁平粒子が積層して、200～500 μ mの程度の膜厚を有する被覆層が形成される。よって、繊維状、針状、板状の粒子を分散させる目的で、これらの粒子をマトリックス構成粒子と混合した粉末を用いて溶射を実施しても、プラズマ火炎中で溶融してしまうため、繊維状粒子などの目的形状の粒子をセラミックス被覆層内に分散させることはできない。このようなことから、溶射法を用いて扁平粒子（溶射凝固粒子）以外の形状の繊維状粒子（例えばアルミナ繊維）などを直接分散させることが多数試みられてきたが、現在に至るまで成功していない。

【0010】また、ジルコニア焼結体中に α - β -アルミナの平板粒子を分散させるように、間接的な手段（熱処理）を用いて分散相を生成するにしても、この系では部材を高温（1600 $^{\circ}$ C以上）で熱処理する必要がある。金属部材との複合部材からなる耐熱部材では、このような熱処理は金属部材に悪影響を及ぼすため、現実的には実施することができない。このような制約があるため、遮熱層としてのセラミックス層に熱処理を施すことで内部組織を複合化した例はない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来の金属部材上にセラミックス層を被覆形成した耐熱部材においては、金属部材とセラミックス層との熱膨張差に基づいてセラミックス層が剥離しやすく、金属層の保護性を長時間にわたって十分に維持することができないという問題があった。また、現状のコーティングプロセス（溶射法など）や材料組成では、剥離寿命の向上を目的とした分散粒子を含む遮熱コーティングを作製することは非常に困難である。

【0012】本発明はこのような課題に対処するためになされたもので、高温雰囲気下において長時間にわたってセラミックス層の剥離を抑制し、長寿命化を達成した耐熱部材およびその製造方法を提供することを目的としている。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の耐熱部材は、請求項1に記載したように、Ni、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種の元素を主成分とする合金からなる金属基材と、前記金属基材上に被覆形成されたM-Cr-Al-Y合金層（ただし、MはNi、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種の元素を示す）と、前記M-Cr-Al-Y合金層上に設けられたセラミックス層とを具備する耐熱部材において、前記セラミックス層は、それを主として構成するマトリックス材料と、前記マトリックス材料内に分散配置され、アルカリ土類元素を含む複合酸化物粒子の凝集粒子とを有することを特徴としている。

【0014】本発明の耐熱部材において、前記凝集粒子は例えば請求項2に記載したように、アルカリ土類元素と、主としてW、Ti、Ta、MoおよびNbから選ばれる少なくとも1種の金属元素とを含む複合酸化物からなると共に、前記複合酸化物の平板粒子および針状粒子の少なくとも一方を凝集させた粒子であることが好ましい。

【0015】本発明の耐熱部材の製造方法は、請求項3に記載したように、Ni、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種の元素を主成分とする合金からなる金属基材と、前記金属基材上に被覆形成されたM-Cr-Al-Y合金層（ただし、MはNi、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種の元素を示す）と、前記M-Cr-Al-Y合金層上に被覆形成されたセラミックス層とを具備する耐熱部材を製造するにあたり、前記セラミックス層を主として構成するマトリックス材料と、アルカリ土類元素と、W、Ti、Ta、MoおよびNbから選ばれる少なくとも1種の金属元素とを含有する原料粉末を用いて、前記M-Cr-Al-Y合金層上に前記セラミックス層を被覆形成する工程と、前記セラミックス層に500～1400 $^{\circ}$ Cの範囲の温度で熱処理を施して、前記アルカリ土類元素と前記金属元素とを含む複合酸化物粒子を凝集させた凝集粒子を、前記セラミックス層中に分散、析出させる工程とを有することを特徴としている。

【0016】本発明の耐熱部材においては、セラミックス層内にアルカリ土類元素を含む複合酸化物、例えば主としてアルカリ土類元素とW、Ti、Ta、MoおよびNbから選ばれる少なくとも1種の金属元素とを含む複合酸化物からなる粒子を凝集させた凝集粒子を分散配置している。この凝集粒子はセラミックス層の剥離寿命を左右する亀裂の進展速度を抑制する効果を有するため、高温雰囲気下で使用した際に生じる熱応力などに基づくセラミックス層の剥離を安定して抑制することが可能となる。特に、複合酸化物粒子は個々にも亀裂の進展抑制効果を有しており、このような複合酸化物粒子を凝集粒として使用しているため、より大きな亀裂の進展抑制効果を得ることができる。

【0017】ここで、MgやCaなどのアルカリ土類元素を含む化合物（例えば酸化物）と、主としてW、Ti、Ta、MoおよびNbから選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む化合物（例えば酸化物）とを混合した状態で熱処理すると、比較的低温（例えば500～1400 $^{\circ}$ C）で反応して、例えばMgWO₄、MgTiO₃、MgTa₂O₇、MgMoO₄、MgNb₂O₇などの複合酸化物や同様なCaを含む複合酸化物が生成する。この際の熱処理条件を適宜選択すると共に、例えば複合酸化物の原料粉末の粒径などを制御することによって、上記したような複合酸化物からなる平板粒子や針状粒子が析出すると同時に、これらを適度な大きさに凝集させた凝集粒子が得られる。

【0018】このように、分散粒子としての複合酸化物の凝集粒子は、セラミックス層を形成した後に熱処理を施すことで析出させることができるため、溶射法のように当初の粒子形状（針状粒子や板状粒子）が失われてしまうコーティング法を適用したセラミックス層の内部でも、亀裂の進展抑制効果を有する粒子を再現性よく分散させることができる。さらに、複合酸化物の凝集粒子は、500～1400℃というような比較的低い温度で反応して析出するため、金属基材とセラミックス層との複合部材からなる耐熱部材においても、金属基材に対して悪影響を及ぼすことなく、分散粒子析出のための熱処理を施すことができる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0020】図1は、本発明の一実施形態による耐熱部材の要部構造を模式的に示す断面図である。同図において、1は金属基材であり、この金属基材1としてはNi、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種の元素を主成分とする合金が挙げられ、使用用途などに応じて各種公知の耐熱合金を適宜選択して使用することができる。実用上は、IN738、IN738LC、IN939、Mar-M247、RENE80、CM-247、CMSX-2、CMSX-4などのNi基超合金や、FSX-414、Mar-M509などのCo基超合金を用いることが有効である。

【0021】上述した金属基材1の表面には、耐食・耐酸化金属コーティング層としてM-Cr-Al-Y合金（MはNi、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種の元素を示す）層2が被覆形成されている。M-Cr-Al-Y合金層2は、金属基材1と後述するセラミックス層3との中間の熱膨張係数を有するため、熱膨張差の緩和効果も有している。

【0022】M-Cr-Al-Y合金層2は、このような形成目的を総合的に判断して、一般的には0.1～20重量%のAl、10～35重量%のCr、0.1～5重量%のYを含み、残部がNiおよびCoから選ばれる少なくとも1種の元素から実質的になる組成の合金が好ましく用いられる。なお、AlおよびCrは少なくとも一方を含んでいればよく、またYに代えてHf、Zr、Tiなどの他の活性金属を使用することもできる。また、用途によってはNb、Ta、Wなどを5重量%以下程度の範囲で含有していてもよい。ここでは、上記したような合金を総称してM-Cr-Al-Y合金と呼ぶ。具体的にはNiCoCrAlY、CoNiCrAlY、NiCrAlY、CoCrAlY、FeCrAlYなどが好ましい。

【0023】M-Cr-Al-Y合金層2は、溶射法、PVD法、CVD法などの各種成膜方法によって形成することができるが、実用上はプラズマ溶射法が最も有効である。特にプラズマ溶射法の中でも、減圧雰囲気中で溶射プロセスを行う減圧プラズマ溶射法が好ましく、こ

れにより成膜時のM-Cr-Al-Y合金層2の酸化を抑制して、優れた耐酸化性を付与することができる。また、M-Cr-Al-Y合金層2の厚さは10～500μm程度の範囲から用途に応じて選択でき、例えばガスタービン翼部では50～300μm程度が酸化寿命や金属基材1とセラミックス層3の応力緩和効果の観点から適当である。

【0024】上述したようなM-Cr-Al-Y合金層2上には、セラミックス層3が被覆形成されており、これらによって例えば高温機器の構成材料として使用される耐熱部材4が構成されている。セラミックス層3は、プラズマ溶射法、高速ガス炎溶射法（HVOF法）などの溶射法、PVD法、CVD法、スピンコーティング法などの各種成膜方法によって形成することができるが、特に溶射法を用いてセラミックス層3を形成する場合に、本発明は効果的である。なかでも、実用上はプラズマ溶射法が最も有効である。

【0025】そして、上述したセラミックス層3は、それを主として構成するマトリックス材料5と、これらマトリックス材料5の粒子内や粒子間に分散配置された複合酸化物粒子の凝集粒子6からなる分散粒子とを有している。ここで、図1は溶射法により形成したセラミックス層3を示しており、マトリックス材料5は溶射凝固粒子（溶融凝固粒子）である。

【0026】このような溶射凝固粒子5の粒子内や粒子間に、分散粒子としての複合酸化物粒子の凝集粒子6が存在している。この分散粒子としての凝集粒子6は、例えば主としてMg、Ca、Sr、Baなどのアルカリ土類元素と、W、Ti、Ta、MoおよびNbから選ばれる少なくとも1種の金属元素とから構成される複合酸化物からなるものであり、例えば図2に示すように、アルカリ土類元素と金属元素との反応生成粒子（複合酸化物粒子）7を凝集、析出させた粒子である。

【0027】例えば、マトリックスを構成するセラミックス材料中に、MgO、CaO、SrO、BaOなどのアルカリ土類酸化物と、W、Ti、Ta、MoおよびNbから選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む酸化物とを混合したものを溶射原料粉末として用いて、溶射法でセラミックス層3を被覆形成した後に熱処理を行うと、金属基材1に対して悪影響を及ぼさない比較的低い温度、例えば500～1400℃程度の温度で上記した化合物同士が反応し、アルカリ土類元素と上記金属元素とを含む複合酸化物粒子が生成する。さらに、熱処理条件や原料粉末の粒径などを制御することによって、上記した複合酸化物粒子間で焼結などが起こり、平板粒子や針状粒子などに成長すると同時にこれら粒子が凝集し、平板状や針状の複合酸化物粒子7の凝集粒子6が析出する。

【0028】このようにして、平板状や針状の複合酸化物粒子7の凝集粒子6を、溶射凝固粒子5の粒子内や粒子間に析出させることができる。この熱処理により析出

させた凝集粒子6は、マトリックス材料（溶射凝固粒子）5からなるセラミックス層3の内部を進展する亀裂の進展速度を抑制する。このような作用によって、セラミックス層3の耐剥離寿命を向上させることが可能となる。このように、複合酸化物粒子7の凝集粒子6は分散粒子として良好に機能する。

【0029】特に、凝集粒子6を構成している複合酸化物粒子7は個々にも亀裂の進展抑制効果を有しており、このような複合酸化物粒子7を凝集粒として使用しているため、より大きな亀裂の進展抑制効果が得られる。すなわち、亀裂が凝集粒子6を通過するときに、個々の複合酸化物粒子7による亀裂の進展抑制効果に加えて、凝集粒子6を破壊することで応力緩和が起こる。これらによって、より大きな亀裂の進展抑制効果を得ることができる。

【0030】凝集粒子6の分散位置は、特に限定されるものではないが、溶射凝固粒子5の粒子間に分散配置されていると、セラミックス層3内部を伝播する亀裂の進展抑制に対して効果的である。さらに、凝集粒子6は複合酸化物粒子7間に気孔を含むため、熱応力の緩和性を低下させることなく、亀裂の進展抑制効果を得ることができる。

【0031】凝集粒子6を構成する複合酸化物粒子7は、Mg、Ca、Sr、Baなどから選ばれる少なくとも1種のアルカリ土類元素と、W、Ti、Ta、MoおよびNbから選ばれる少なくとも1種の金属元素とを主として含んでいけばよく、これら以外の他の元素をさらに含んでいてもよい。生成する複合酸化物は、セラミックス層3の形成時に添加した元素の種類とそれらの組成によって異なる。

【0032】例えば、アルカリ土類金属としてMgを用いた場合には、 $MgWO_3$ 、 $MgTiO_3$ 、 $MgTi_2O_5$ 、 Mg_2TiO_4 、 $MgTa_2O_6$ 、 $Mg_4Ta_2O_9$ 、 $MgMoO_4$ 、 $Mg_2Mo_3O_{11}$ 、 $MgNb_2O_6$ 、 $Mg_4Nb_2O_9$ などが、アルカリ土類金属としてCaを用いた場合には、 $CaWO_4$ 、 Ca_3WO_6 、 $CaTiO_3$ 、 $Ca_3Ti_2O_7$ 、 $CaTa_2O_6$ 、 $CaTa_4O_{11}$ 、 $Ca_2Ta_2O_7$ 、 $CaMoO_4$ 、 $CaNb_2O_6$ 、 $Ca_4Nb_2O_9$ などが挙げられる。また、アルカリ土類金属としてMgとCaとを併用した場合には、例えば上記したMgを含む複合酸化物とCaを含む複合酸化物との混合物、MgとCaとを同時に含む複合酸化物、あるいはこれらの混合物などとなる。

【0033】特に、高温雰囲気（例えば850℃以上）で長時間使用する耐熱部材4においては、 $MgWO_3$ 、 $MgMoO_4$ 、 Mg_2TiO_4 、 $MgTiO_3$ 、 $MgTi_2O_5$ 、 $MgTa_2O_6$ 、 $Mg_4Ta_2O_9$ 、 $MgNb_2O_6$ 、 $Mg_4Nb_2O_9$ などや、同様なCaを含む複合酸化物、あるいはこれらの混合物などからなる凝集粒子6を適用することが好ましい。このような複合酸化物

粒子7は高温使用時の変化（変形、分解など）が小さいため、凝集粒子6による亀裂の進展抑制効果、さらにはそれに基づくセラミックス層3の剥離抑制効果をより安定して得ることが可能となる。

【0034】上述した複合酸化物のうち、特にCaを含む複合酸化物粒子は、セラミックス層3を構成するマトリックス材料5、例えば安定化ジルコニアと界面で反応相を生成しやすいため、亀裂が進展した際にマトリックス材料5と凝集粒子6との界面での剥離を有効に抑制することができる。これによって、亀裂の進展抑制効果を高めることが可能となる。また、複合酸化物の一方の金属元素としてTiやNbを用いた場合、複合酸化物粒子7とマトリックス材料5との界面で反応物を同時に生成し、より一層密着性が向上する。例えば、マトリックス材料5がジルコニアの場合 $ZrTiO_4$ 、 $ZrNb_2O_7$ などが、またY安定ジルコニアの場合Y、 TiO_2 、Y、 NbO_3 などが反応物として生成する。

【0035】凝集粒子6を構成する複合酸化物粒子7の析出形態としては、平板粒子もしくは針状組織であることが望ましく、このような形状の粒子を凝集させた凝集粒子6をマトリックス材料（溶射凝固粒子など）5間に析出させることで亀裂の進展が抑制される。ここで述べている平板粒子とは、長径が1~40μm程度で、かつ厚さが0.1~5μm程度、アスペクト比が0.1~20程度のものであり、明らかに通常の溶射凝固粒子5に見られるようなラメラ組織と呼ばれる扁平粒子とは異なった形態を有するものである。

【0036】複合酸化物粒子7は平板粒子に限られるものでなく、例えばアスペクト比が大きく厚さの小さい粒子、つまり針状粒子であってもよい。複合酸化物粒子7は、平板粒子および針状粒子の双方を含んでいてもよい。凝集粒子6はこのような平板状や針状の複合酸化物粒子7が互いに連結して絡み合った構造を有していることが好ましく、これによって亀裂の伝播をより有効に抑制することができる。

【0037】複合酸化物粒子7の凝集径は特に限定されるものではないが、セラミックス層3を構成するマトリックス粒子（例えば溶射凝固粒子5）と同程度か、それよりも小さい径とすることが好ましい。具体的には、凝集粒子6の径は10~100μmの範囲であることが好ましく、このような凝集径のときに亀裂の進展抑制効果が効率よく発揮される。

【0038】凝集粒子6の径が10μm未満であると、平板状や針状の複合酸化物粒子7の凝集による亀裂抑制効果を十分に得ることができないおそれがあり、一方100μmを超えるとセラミックス層3を主に構成するマトリックス粒子5間の結合が小さくなるため、亀裂抑制効果が十分発揮されないおそれがある。凝集粒子6の径はおおよそ複合酸化物粒子7の原料粉末を構成する個々の粒子径に依存する。よって、目的とする凝集径に応じて原

料粉末の粒子径を設定する。

【0039】上記したような複合酸化物粒子7からなる凝集粒子6は、マトリックス材料5に対して1~50%(重量比)程度の範囲で分散配置することが好ましい。凝集粒子6の量がマトリックス材料5に対して1重量%未満であると、十分な亀裂の進展抑制効果を得ることができないおそれがある。一方、凝集粒子6の量が50重量%を超えるとマトリックス材料5の本来の特性を損ねるおそれがある。凝集粒子6の量はマトリックス材料5に対して5~40重量%の範囲とすることがさらに望ましい。

【0040】凝集粒子6はセラミックス層3内部の亀裂が進展する部位に分散させる。具体的には、熱応力によりM-Cr-Al-Y合金層2とセラミックス層3との界面近傍に亀裂が進展しやすいため、この界面直上から300 μ m程度の範囲に特に凝集粒子6を存在させることが好ましい。さらに望ましくは界面から200 μ m程度の範囲である。また、セラミックス層3に縦亀裂を入れて応力緩和を図る組織を有する場合、この縦亀裂の生成時に剥離・脱落の原因となる横亀裂が発生することがあり、この横亀裂はセラミックス層3の不特定位置に発生する可能性がある。このような場合には、分散粒子としての凝集粒子6はセラミックス層3全体に存在させることが好ましい。

【0041】また一方で、遮熱コーティングとしてのセラミックス層は、FODやエロージョン損傷による剥離・脱落も起こるので、これらの劣化を防止する観点からは表面近傍に凝集粒子6を分散させるとよい。さらに、複合酸化物粒子7をセラミックス層3の外表面近傍に分散させると、化学反応が起きるときの体積変化で微小亀裂が発生し、セラミックス層3の応力緩和性を増大させることができる。これらによって、エロージョン特性も同時に改善することができる。特に表面およびその近傍部分は、複合酸化物粒子7を生成するための熱処理温度よりも高い温度に長時間晒されるおそれがある。このような場合、出発物質としてTiO₂を使用することによって、それがセラミックス層3を構成するジルコニアと反応してZrTi₂O₇粒子などが生成し、耐エロージョン特性をさらに向上させることができる。

【0042】この際、分散する複合酸化物の種類については特に限定されるものではなく、M-Cr-Al-Y合金層2との界面近傍とセラミックス層3の外表面側に分散させる粒子は、同一組成のものであってもよいし、異なる組成のものであってもよい。特に、遮熱コーティングのようにセラミックス層3に温度勾配が生じる場合には、高温部の外表面近傍に高融点の複合酸化物粒子7からなる凝集粒子6を分散させ、低温部の界面近傍に前者よりも低融点の複合酸化物粒子7からなる凝集粒子6を分散させるようにしてもよい。

【0043】セラミックス層3を構成するマトリックス材料5としては、金属基材1との熱膨張率差により生じ

る熱応力を緩和するために、熱膨張率の大きい酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化チタンなどの4A族金属の酸化物や酸化セリウム(CeO₂)のような希土類酸化物を用いることが望ましい。特に、ZrO₂に代表される4A族金属の酸化物を主成分とし、これに酸化イットリウム、酸化セリウムなどの希土類酸化物やアルカリ土類酸化物を添加したものが好ましく用いられる。

【0044】酸化ジルコニウム(ZrO₂)においては、熱履歴によって生じる相転移を抑制するために、希土類酸化物やアルカリ土類酸化物を添加して、主として正方晶または立方晶で構成された部分安定化ジルコニアや安定化ジルコニアを用いることが好ましい。また一方で、1~30%程度の単斜晶ジルコニアがセラミックス層3内部に分布していると、微小クラックを層内に形成することができるため、熱応力緩和の観点からは好ましいといえることができる。

【0045】セラミックス層3は耐熱部材4の使用用途によっても異なるが、膜厚として50~500 μ m程度被覆することが好ましい。また、セラミックス層3の構造は特に限定されるものではないが、例えば単一の溶射条件(例えば原料粉末)で被覆する場合には、表面粗さが大きくなるような条件で形成することが好ましい。被覆直後の表面粗さはR_zで50 μ m以上とすることが好ましく、さらに望ましくは52 μ m以上である。また、この場合のセラミックス層3の硬度は、ピッカース硬度で650HV(荷重200gf,30秒)以下であることが好ましい。これらにより、熱応力の緩和性に優れたセラミックス層3が得られ、耐熱部材4の長寿命化に対して効果を発揮する。

【0046】また、セラミックス層3を複数の溶射条件で被覆形成する場合には、M-Cr-Al-Y合金層2との界面から200 μ m程度までの範囲は、表面粗さが小さい状態(例えばR_zで50 μ m以下、さらに望ましくは48 μ m以下)で被覆し、その後上記したような表面粗さが大きい状態(例えばR_zで50 μ m以上)で被覆することが好ましい。当初の被覆層の硬度は、ピッカース硬度で650HV(荷重200gf,30秒)以上であることが好ましい。このようなセラミックス層3によれば、亀裂の発生を抑制した上で、熱応力の緩和性を高めることができ、セラミックス層3の剥離寿命を向上させることができる。特に、セラミックス層3の厚さを200 μ m以上とする場合には、このような多層化構造のセラミックス層3を適用することが望ましい。

【0047】次に、上述したセラミックス層3の形成方法について説明する。なお、ここでは溶射法でセラミックス層3の形成する場合について述べるが、他の成膜方法を適用する場合には、選択した成膜方法に応じて各種条件を設定するものとする。まず、セラミックス層3のマトリックスを構成するセラミックス材料中に、MgやCaなどのアルカリ土類元素と、W、Ti、Ta、MoおよびNbから選ばれる少なくとも1種の金属元素とを

混合して、溶射原料粉末を調整する。アルカリ土類元素および金属元素は、例えば酸化物や熱処理により酸化物となる炭酸塩などが出発物質として用いられるが、これら以外の化合物を用いることも可能である。ただし、ガスの離脱が起こるような炭酸塩などよりも、酸化物を添加することで複合酸化物粒子7およびその凝集粒子6を形成することが望ましい。

【0048】複合酸化物粒子7の形成原料となるアルカリ土類元素と金属元素は、(1)アルカリ土類元素を含む化合物と上記金属元素を含む化合物、もしくはそれらの混合物を、マトリックスを構成するセラミックス材料中に混合する、(2)アルカリ土類元素を含む化合物と上記金属元素を含む化合物とを予め反応させて複合酸化物とし、この複合酸化物粉末をセラミックス材料中に混合する、(3)アルカリ土類元素を含む化合物と上記金属元素を含む化合物のいずれか一方を、マトリックスを構成するセラミックス粒子内部に分散させた粉末と、他方の化合物粉末とを混合する、などによりマトリックス材料と混合することができる。

【0049】上記した(2)の方法によれば、複合酸化物粒子7およびその凝集粒子6の析出反応が促進されるため、セラミックス層3を被覆形成した後に行う熱処理を比較的低温でかつ短時間で実施することができる。さらに、(3)の方法によれば(1)や(2)の方法に比べて凝集粒子6をセラミックス層3内により均一に分散させることができる。

【0050】さらに、セラミックス層3をジルコニアで構成する場合、MgOやCaOなどのアルカリ土類酸化物を添加する手段として、Mg安定化ジルコニア、Ca安定化ジルコニア、MgもしくはCaとYなどの希土類元素で結晶構造を安定化した安定化ジルコニア、MgOやCaOとジルコニアとの複合酸化物などを使用することもできる。特に、MgやCaの供給源としてMg安定化ジルコニアやCa安定化ジルコニアを用いると、熱処理過程でMgやCaが分離するときに単斜晶ジルコニアを生成するので、熱応力緩和の観点からは望ましい。

【0051】上述したような溶射原料粉末の配合組成は、セラミックス層3中に存在させる凝集粒子6の量、目的とする複合酸化物粒子7の組成などに応じて適宜設定する。典型的な配合組成としては、0.1~30重量%のMgOおよび0.1~30重量%のCaOから選ばれる少なくとも1種(アルカリ土類酸化物の合計量は1~30重量%)と、0.1~30重量%のWO₃、0.1~25重量%のTiO₂、0.1~30重量%のTa₂O₅、0.1~30重量%のMoO₃、および0.1~30重量%のNb₂O₅から選ばれる少なくとも1種(金属酸化物の合計量は1~50重量%)とを含み、残部が安定化ZrO₂からなる組成が挙げられる。アルカリ土類酸化物はSrOやBaOであってもよい。

【0052】被覆時に使用する原料粉末に関しては、例

えば溶射の付着効率を低下させないためにも、粒径は1~150μmの範囲であることが好ましく、さらには1~125μmの範囲であることが望ましい。さらに、所定の粉末を分級する前後に熱処理を行うと、被覆時にプラズマ炎を通過する際に粉末の飛散を抑制することができる。さらに、凝集粒子6の凝集径は、間接的に複合酸化物粒子7の出発物質となるアルカリ土類酸化物を含む化合物や金属元素を含む化合物の原料粉末を構成する個々の粒子径に依存する。

【0053】従って、上記した(1)の方法では、アルカリ土類元素を含む化合物粉末や金属元素を含む化合物粉末、もしくはそれらの混合粉末の粒子径を、目的とする凝集径に応じて適宜調整する。例えば、比較的大きい凝集粒子6を分散させる場合には、例えば44μm以上の粒子径を有する粉末を用いることが好ましい。比較的小さい凝集粒子6を分散させる場合には、例えば1~44μm程度の粒子径を有する粉末、もしくはこれらが緩やかに凝集した粉末を用いることが好ましい。

【0054】上記した(2)の方法では、予め反応させて形成した複合酸化物粉末の粒子径を、目的とする凝集径に応じて適宜調整する。具体的な粒子径は(1)の方法の場合と同様である。また、(3)の方法を適用する場合には、アルカリ土類元素を含む化合物と金属元素を含む化合物のいずれか一方をセラミックス粒子内部に分散させた粉末に対して混合する、他方の化合物粉末の粒子径を調整したり、あるいはセラミックス粒子内部の分散させる物質の大きさなどを適宜調整する。これらによって、所望の凝集径を有する凝集粒子6が得られる。

【0055】次に、上述したような溶射原料粉末を用いて、金属基材1上に形成されたM-Cr-Al-Y合金層2上に例えばプラズマ溶射法によりセラミックス層3を形成する。なお、複数の溶射ガンを用いて、それぞれの溶射ガンから各原料粉末(マトリックス材料粉末と複合酸化物粒子7の出発原料粉末、あるいはこれらの一部を混合したもの)を溶射してセラミックス層3を形成してもよい。

【0056】得られたセラミックス層3に対して熱処理を施すと、例えばセラミックス層3内に分散しているMgOやCaOなどのアルカリ土類酸化物とW、Ti、Ta、MoおよびNbから選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物とが反応して、前述したような複合酸化物が生成する。さらに、このような複合酸化物粒子(もしくは予め複合酸化物として添加した粒子)間で焼結などが起こり、平板粒子や針状粒子として成長すると同時に、これらが凝集して析出する。

【0057】このようにして、図2に示したような複合酸化物粒子7の凝集粒子6を、溶射凝固粒子5の粒子内や粒子間に分散配置したセラミックス層3を得ることができる。この際、複合酸化物粒子7およびその凝集粒子6は、セラミックス層3を形成した後熱処理を施すこ

とで析出させるため、溶射法のように当初の粒子形状が失われてしまうコーティング法を適用したセラミックス層3であっても、その内部に凝集粒子6を再現性よく分散させることができる。

【0058】複合酸化物粒子7からなる凝集粒子6は、前述したように、500～1400℃程度の温度で反応および析出させることができるため、熱処理時の温度条件は500～1400℃の範囲とする。このような熱処理温度であれば、Ni基超合金やCo基超合金などからなる金属基材1に悪影響を及ぼすこともない。また、熱処理温度は析出させる複合酸化物の種類に応じて設定することが好ましい。すなわち、融点が高い複合酸化物を生成する場合には、熱処理温度を高く設定する。また、アルカリ土類酸化物と反応させる化合物の蒸気圧が大きい場合には、複合酸化物を比較的低温で生成することができる。熱処理は大気中で行ってもよいが、金属基材1の劣化を考慮して不活性雰囲気中で実施してもよい。

【0059】上述したような複合酸化物粒子7を凝集させた凝集粒子6は、セラミックス層3内部の亀裂の進展を抑制する効果を有し、また複合酸化物粒子7およびその凝集粒子6の形態が高温環境下でも維持されるため、セラミックス層3内での亀裂の進展を効果的に抑制することができる。このような亀裂の進展抑制効果に基づいて、耐熱部材4を高温雰囲気下で使用した際に生じる熱応力によるセラミックス層3の剥離を安定して抑制することができる。すなわち、セラミックス層3の耐剥離性を大幅に向上させることが可能となる。

【0060】また、複合酸化物粒子7は、当初化合物粉末などとしてセラミックス層3のマトリックス材料中に混合され、セラミックス層3を形成した後の熱処理工程で反応させて生成するため、溶射法のように当初の粒子形状が失われてしまうコーティング法を適用したセラミックス層3の内部においても、上記したような亀裂の進展抑制効果を有する複合酸化物粒子7の凝集粒子6を再現性よく分散させることができる。

【0061】

【実施例】次に、本発明の具体的実施例について説明する。

【0062】実施例1

まず、Ni基超耐熱合金Mar-M247からなる丸棒の表面に、プラズマ溶射法により厚さ約150μmのNiCoCrAlY層を形成した後、さらに(a)8重量%Y₂O₃、安定化ZrO₂粉末(粒径分布:44～80μm)と、(b)MgOとTiO₂とを重量比で1:2.5の割合で混合した粉末(粒径分布:20～50μm)とを、重量比で8:2の割合で混合した粉末を溶射原料粉末として用いて、厚さ250μmのセラミックス層を被覆形成した。

【0063】次に、上記セラミックス層を形成した試料に対して、室温から1100℃まで6時間かけて昇温した後、その温度で2時間保持し、引き続いて800℃で16時

間保持することにより熱処理を施した。熱処理後のセラミックス層の構成材料をX線回折法で調べたところ、主としてY安定化ジルコニアとMgTi₂O₇で構成されていることが分かった。さらに、SEM観察を実施したところ、セラミックス層を主として構成するジルコニア溶射粒子間に、MgTi₂O₇からなる平板粒子が凝集して存在していることが確認された。これらの凝集径は20～60μm程度であった。このようにして得た試料を後述する特性評価に供した。

10 【0064】実施例2

Ni基超耐熱合金CMSX-2からなる丸棒の表面に、プラズマ溶射法により厚さ約140μmのNiCoCrAlY層を形成した後、(a)8重量%Y₂O₃、安定化ZrO₂に予めMgOを1.5重量%添加して作製した溶融粉碎粉末(粒径分布:10～44μm)に、(b)TiO₂粉末(粒径分布:2～10μm)を8.5重量%混合した粉末を溶射原料粉末として用いて、厚さ150μmの第1のセラミックス層を形成した。さらに、その上に(c)8重量%Y₂O₃、安定化ZrO₂の造粒焼成粉末(粒径分布:10～44μm)を溶射原料粉末として用いて、厚さ100μmの第2のセラミックス層を形成した。

20

【0065】次に、上記2層構造のセラミックス層を形成した試料を1100℃で3時間、引き続いて800℃で16時間の条件で熱処理した。熱処理後のセラミックス層のX線回折およびSEM観察を実施したところ、NiCoCrAlY層から150μmの領域において、Y安定化ジルコニア溶射粒子間にMgTi₂O₇からなる平板粒子が凝集して存在していることが確認された。これらの凝集径は10～30μm程度であった。このようにして得た試料を後述する特性評価に供した。

30

【0066】比較例1

Ni基超耐熱合金CMSX-2からなる丸棒の表面に、プラズマ溶射法により厚さ約140μmのNiCoCrAlY層を形成した後、8重量%Y₂O₃、安定化ZrO₂粉末(粒径分布:10～44μm)のみを溶射原料粉末として用いて、厚さ250μmのセラミックス層を形成した。この試料に1100℃で3時間、引き続いて800℃で16時間熱処理を施したが、セラミックス層内部には析出相(針状または平板粒子)は認められなかった。この試料を以下に示す特性評価に供した。

40

【0067】上記した実施例1～2の各試料および比較例1の試料に対して、それぞれガスタービン運転時に部材が晒される雰囲気模擬した850℃の大気中で、250MPaの応力を加えて、12時間サイクルで室温との繰り返し加熱試験を実施した。その結果、実施例1～2の各試料では1000サイクルを超えてもセラミックス層の剥離は起こらなかった。試験後に試料の断面を観察したところ、Y安定化ZrO₂層内部に若干亀裂が成長している部位も認められたが、亀裂の進展が平板粒子や針状粒子の凝集粒子により抑えられていることが分かった。一方、比

50

較例1の試料では700サイクルでジルコニア層の剥離がはじまり、800サイクルで完全に剥離してしまった。

【0068】実施例3

Ni基超耐熱合金CMSX-2からなる丸棒の表面に、プラズマ溶射法により厚さ約140 μ mのNiCoCrAlY層を形成した後、(a)8重量%Y₂O₃安定化ZrO₂粉末と8重量%MgO安定化ZrO₂粉末とを重量比で10:2の割合で混合した粉末(粒径分布:20~80 μ m)に、(b)Nb₂O₅粉末(粒径分布:10~20 μ m)を25重量%混合した粉末を溶射原料粉末として用いて、厚さ250 μ mのセラミックス層を形成した。

【0069】次に、上記セラミックス層を形成した試料を1200℃で3時間、引き続いて800℃で16時間の条件で熱処理した。熱処理後のセラミックス層の構成材料をX線回折法で調べたところ、主としてY安定化ジルコニア、単斜晶ジルコニアおよびMgNb₂O₆で構成されていることが分かった。さらに、SEM観察を実施したところ、セラミックス層を主として構成するY安定化ジルコニア溶射粒子や単斜晶ジルコニア溶射粒子間に、MgNb₂O₆からなる平板粒子が凝集して存在していることが確認された。これらの凝集径は20~30 μ m程度であった。このようにして得た試料を後述する特性評価に供した。

【0070】比較例2

Ni基超耐熱合金CMSX-2からなる丸棒の表面に、プラズマ溶射法により厚さ約140 μ mのNiCoCrAlY層を形成した後、8重量%Y₂O₃安定化ZrO₂と8重量%MgO安定化ZrO₂とを重量比で10:2の割合で混合した粉末を溶射原料粉末として用いて、厚さ200 μ mのセラミックス層を形成した。

【0071】次に、上記セラミックス層を形成した試料を1200℃で3時間、引き続いて800℃で16時間の条件で熱処理した。熱処理後のセラミックス層の構成材料をX線回折法で調べたところ、主としてY安定化ジルコニアと単斜晶ジルコニアで構成されていることが分かった。*

*このセラミックス層のSEM観察を実施したが、内部に析出相は認められなかった。このようにして得た試料を後述する特性評価に供した。

【0072】上記した実施例3および比較例2の各試料に対して、それぞれガスタービン運転時に部材が晒される雰囲気模擬した850℃の大気中で、250MPaの応力を加えて、12時間サイクルで室温との繰り返し加熱試験を実施した。その結果、実施例3の試料では1000サイクルを超えてもセラミックス層の剥離は起こらなかった。試験後に試料の断面を観察したところ、Y安定化ZrO₂層内部に若干亀裂が成長している部位も認められたが、亀裂の進展が平板粒子や針状粒子の凝集粒子により抑えられていることが分かった。一方、比較例2の試料は短時間の熱サイクルでセラミックス層が剥離してしまった。

【0073】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の耐熱部材によれば、セラミックス層内部に平板粒子や針状粒子などが凝集した凝集粒子を安定して分散させることができるため、セラミックス層の剥離を再現性よく抑制することが可能となる。従って、信頼性と寿命を格段に向上させた耐熱部材を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

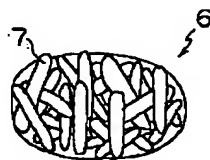
【図1】本発明の一実施形態による耐熱部材の要部構造を模式的に示す断面図である。

【図2】図1に示す凝集粒子の構造を示す模式図である。

【符号の説明】

- 1……金属基材
- 2……M-Cr-Al-Y合金層
- 3……セラミックス層
- 4……耐熱部材
- 5……マトリックス材料
- 6……凝集粒子
- 7……複合酸化物粒子

【図2】



【図1】

